Über die Umlagerung des Methincyclohexanols zum Cyclohexyliden-acetaldehyd

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Wunibald Messner

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Co.
1928

Über die Umlagerung des Methincyclohexanols zum Cyclohexyliden-acetaldehyd

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Wunibald Messner

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Co.
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *F. Fichter*.

Basel, den 6. Dezember 1927.

Prof. Dr. *F. Fichter*
Dekan.

Herrn *Wunibald Messner* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 6. Dezember 1927 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 6. Dezember 1927 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

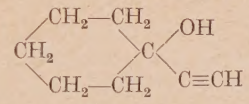
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI
Fasciculus Tertius.

MEINEN ELTERN

Aldehyde aus Acetylen-carbinolen.
I. Cyclohexyliden-acetaldehyd

In einer kurzen vorläufigen Mitteilung zeigten *Rupe* und *Kambli*[1]), dass Acetylen-carbinole, welche leicht aus Ketonen mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid oder Natrium erhalten werden können, beim Erwärmen mit Ameisensäure in ungesättigte Aldehyde übergehen. Es hat sich nun ergeben, dass dies eine ganz allgemeine Reaktion ist, alle Acetylen-carbinole, die bisher untersucht worden sind, lassen sich in dieser Weise zu Aldehyden umlagern[2]), so weit unsere Erfahrungen reichen, geht diese Reaktion am besten mit den cyclischen Acetylen-carbinolen, sie kann aber auch bei den aliphatischen Verbindungen sehr befriedigende Ausbeuten geben. Im nachfolgenden soll über eine Untersuchung berichtet werden, in der die Darstellung, die Eigenschaften und die Konstitution eines einfachen cyclischen Aldehydes studiert wurden, wobei wir vom Acetylen-carbinol des Cyclohexanons ausgingen.



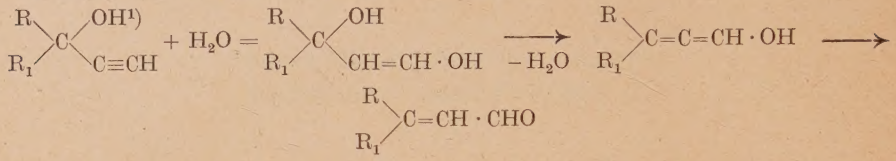
Die Umlagerung des leicht zugänglichen Acetylen-cyclohexanoles führten wir mit Hilfe von technischer, 86-proz. Ameisensäure durch. Eine grössere Reihe von Versuchen zeigte, dass die Ausbeute an Aldehyd eine um so bessere ist, je mehr Säure angewendet wird, wir nahmen schliesslich auf ein Teil Acetylen-carbinol neun Teile Ameisensäure. Dagegen scheint die Zeit des Erhitzens weniger in Betracht zu kommen. Charakteristisch für diese Umlagerungen ist die regelmässig beobachtete Erscheinung, dass kurze Zeit nach dem Anheizen der Mischung von Carbinol und Säure eine lebhafte spontane Reaktion unter kräftigem Aufsieden einsetzt, welche ohne äussere Wärmezufuhr mehrere Minuten andauert.

Doch welches ist der Mechanismus dieser Reaktion? Es handelt sich sicherlich nicht um eine der Pinakolin- oder der Semipinakolin-Umlagerung analoge Reaktion, da man es hier nicht mit einer Abwanderung eines Radikales von einem Kohlenstoffatom zu einem anderen zu tun hat, wir haben deshalb die einfachste Erklärung adoptiert: Anlagerung und Wiederabspaltung einer Molekel Wassers. Dabei wird

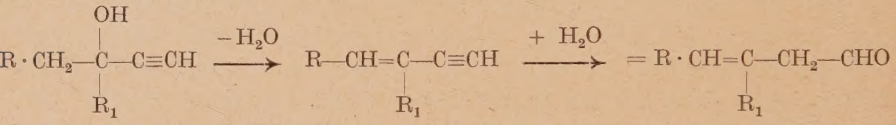
[1]) Helv. **9**, 672 (1926).

[2]) Mit einer Ausnahme: Acetylen-carbinol aus Methylheptenon verhält sich anders.

als Zwischenstufe eine Oxymethylenverbindung gebildet, welche sich zum ungesättigten Aldehyd umlagert:



Dass ein und dasselbe Reagens, hier die Ameisensäure, zuerst wasseranlagernd, dann abspaltend, wirkt, hat nichts Befremdendes, man erinnere sich an das analoge Verhalten der Schwefelsäure. Neben dieser Auffassung wurde von uns noch eine zweite diskutiert, die folgendermassen zu formulieren wäre:



denn bei der Umlagerung der Acetylen-carbinole aus aliphatischen Ketonen oder vom Typus Acetophenon entstehen hauptsächlich Aldehyde, welche die Doppelbindung in der β,γ-Stellung zur Aldehydgruppe liegen haben. Dennoch geben wir der ersten Auffassung den Vorzug, weil wir bis jetzt bei der Umlagerung von cyclischen Acetylencarbinolen stets Aldehyde mit der α,β-ständigen Äthylenbindung erhielten, obwohl dort eine Wasserabspaltung unter Entstehung einer Doppelbindung in β,γ-Stellung ebenso leicht hätte erfolgen können.

Der Aldehyd aus dem Acetylen-carbinol des Cyclohexanons ist, wie die fraktionierte Krystallisation seines Semicarbazones zeigte, vollkommen einheitlich, da nur ein Semicarbazon gefunden werden konnte.

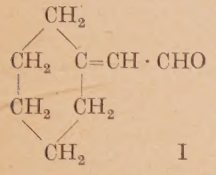
Was nun die Konstitution dieses Aldehydes betrifft, so war anzunehmen, dass sie der Formel I entspräche, allein es war nicht ausser acht zu lassen, dass auch eine Formel II möglicherweise in Betracht gezogen werden müsse, besonders deshalb, weil bei der Umlagerung der aliphatischen Acetylen-carbinole zu ungesättigten Aldehyden eine Verschiebung der Doppelbindung von der Aldehydgruppe weg in fast allen Fällen beobachtet werden konnte.

Das Einfachste wäre nun gewesen, um diese Konstitution aufzuklären, den Aldehyd zur Säure zu oxydieren, um so mehr, als eine der beiden hier in Betracht kommenden Säuren schon von *Wallach*[2]) dargestellt worden ist. Er erhielt sie beim Behandeln von Cyclohexanon mit Bromessigester und Zink, d. h. es entstanden bei dieser Umsetzung zwei isomere Säuren, von einer konnte die Konstitution mit Sicherheit

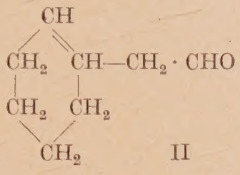
[1]) R und R_1 mögen beliebige Gruppen bedeuten, können auch einem Ring angehören.

[2]) *Wallach*, A. **314**, 151, (1900); **343**, 51 (1905); **347**, 316 (1906); **353**, 287 (1907); **359**, 308 (1908); **365**, 255 (1909).

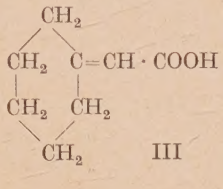
festgestellt werden, nämlich für die Verbindung III, während für die zweite Säure die Frage nach der Konstitution offen gelassen werden musste, d. h. es ist nicht ganz sicher, ob ihr die Formel IV zukommt.



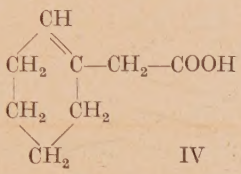
I



II

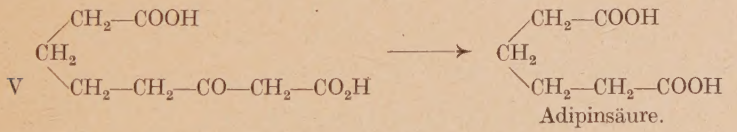


III



IV

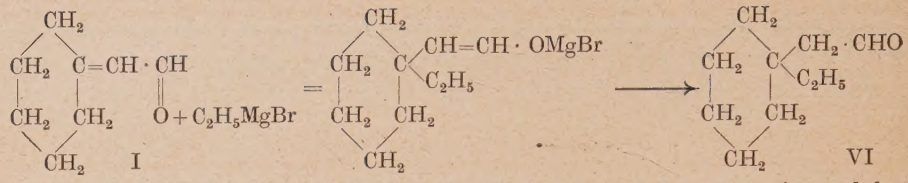
— Leider ist es uns nicht gelungen, durch oxydativen Abbau einen Einblick in die Konstitution unseres Aldehydes zu erhalten, da uns die Darstellung einer jener beiden Säuren von *Wallach* nicht gelang. Wir versuchten sehr viele Methoden anzuwenden, aber wenn wir ein fassbares Oxydationsprodukt isolierten, so war es immer Adipinsäure, die oft in sehr reichlicher Menge erhalten werden konnte, unseres Erachtens aber keinen genügenden Aufschluss über die Struktur des Aldehydes gibt. Denn hat dieser die Formel I, so wird er zunächst natürlich zum Cyclohexanon abgebaut, dieses wird bekanntlich leicht, wie unsere Versuche bestätigten, zu Adipinsäure aufoxydiert. Aber man muss zugeben, dass auch eine Formel II bei der Oxydation Adipinsäure liefern kann, indem zunächst als Zwischenprodukt eine Ketosäure V entsteht, die aber weiter zur Dicarbonsäure oxydiert werden könnte.



V

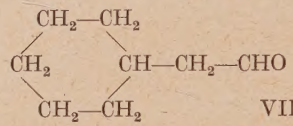
Adipinsäure.

Nun wurde ein anderer Weg versucht, nämlich die Überführung des Aldoximes in das Nitril und Verseifung des letzteren zur Säure; die Darstellung des Nitriles gelang aber nicht. Schliesslich kamen wir auf folgendem Wege zum Ziele: der Aldehyd wurde mit Äthyl-magnesiumbromid umgesetzt, hierbei entstand nicht nur der normalerweise zu erwartende sekundäre Alkohol, sondern noch in beträchtlicher Menge ein neuer Aldehyd VI, dessen Bildung nur so gedeutet werden kann, dass hier auch eine 1,4-Addition stattgefunden hat, wie sie zuerst *Kohler* so häufig aufgefunden hat, und dies war nur möglich, wenn eine Konjugation der Doppelbindung vorlag, d. h. wenn der Aldehyd, der, wie oben gezeigt wurde, ganz einheitlich ist, die Formel I hat:



Denn wäre die Doppelbindung im Kern gelegen, so wäre eine solche Anlagerung nicht möglich gewesen.

Der Aldehyd lässt sich sehr leicht katalytisch zum gesättigten Cyclohexyl-acetaldehyd VII reduzieren, wobei die Aldehydgruppe

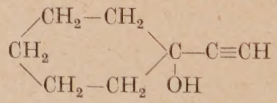


gar nicht angegriffen wird[1]), und merkwürdigerweise gelingt dieselbe Reduktion auch mit Zink und Essigsäure, wir konnten bei der Hydrierung das Auftreten eines Alkoholes nicht feststellen.

Die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens des Cyclohexylidenacetaldehydes ergab ein Resultat (siehe die Tabellen im experimentellen Teil), das mit der von uns als bewiesen geltenden Konstitutionsformel des ungesättigten Aldehydes nicht recht übereinstimmen wollte. Wir wandten uns deshalb an Herrn Geheimrat Prof. *von Auwers*, der die grosse Freundlichkeit hatte, unsere Messungen an einem ihm zugeschickten Präparate nachzuprüfen. Nach seiner Ansicht war die Übereinstimmung beider Messungen genügend, jedoch sollte eine stärkere Exaltation vorhanden sein, die noch grösser sein müsste, als die der von *Auwers* früher gemessenen Cyclohexyliden-essigsäure (resp. des Esters) von *Wallach*. Hierzu mag bemerkt werden, dass wir es in diesem Aldehyd mit einem neuen, bisher nur wenig untersuchten Typus zu tun haben. — Der gesättigte Aldehyd dagegen zeigt vollkommen normales Lichtbrechungsvermögen, was auch Herr *v. Auwers* durch seine Nachprüfung bestätigen konnte[2]).

Experimenteller Teil.

Acetylen-cyclohexanol.



Über die Darstellung dieses tertiären cyclischen Acetylen-alkoholes ist schon in der Abhandlung von *Rupe* und *Kambli*[3]) kurz berichtet

[1]) Nicht alle cyclischen ungesättigten Aldehyde verhalten sich so. Es wird später gezeigt werden, dass unter Umständen auch eine teilweise Reduktion der Aldehyd- zur sekundären Alkohol-Gruppe eintritt.

[2]) Briefliche Mitteilung: „Der geprüfte Aldehyd ist gut und brav."

[3]) Helv. **9**, 672 (1926).

worden. In eine ätherische Lösung von Cyclohexanon-Natrium, dargestellt durch Einwirkung von Natriumamid auf Cyclohexanon in Äther, leitet man unter guter Eiskühlung und Schütteln Acetylen unter Druck ein, bis der Überdruck eine halbe Atmosphäre beträgt. Man lässt dann im Eiskasten 12 Stunden stehen, giesst auf Eis und vervollständigt die Zersetzung durch Zugabe von verdünnter Mineralsäure. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit konzentrierter Bisulfitlösung 2 Stunden lang geschüttelt, um kleine Mengen unveränderten Ketones zu entfernen. Von der Bisulfitverbindung wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Das gesamte Carbinol wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser und Soda durchgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei der Acetylen-alkohol übergeht. Das Carbinol ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Pfefferminzgeruch, der Siedepunkt liegt unter 12 mm bei 74—76°. In der Kälte erstarrt der Körper zu langen, seidigen, leicht sublimierenden Nadeln. Ausbeute 45—55% der Theorie.

Acetylester: 1 Teil Carbinol wurde mit der vierfachen Menge Essigsäure-anhydrid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, vorsichtig mit Soda neutralisiert und ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert. 15 g Carbinol lieferten nach einem kleinen Vorlauf von 2 g 14,5 g reinen Ester vom Sdp. 87° unter 10 mm Druck. Farblose Flüssigkeit von feinem, terpenartigem Geruch.

0,2045 g Subst. gaben 0,5412 g CO_2 und 0,1572 g H_2O

$C_{10}H_{14}O_2$ Ber. C 72,24 H 8,50%
Gef. „ 72,16 „ 8,60%

Der Ester lässt sich sehr leicht durch kurzes Kochen mit methylalkoholischem Kali verseifen und liefert dabei quantitativ das Carbinol zurück, so dass diese Methode sich sehr gut zur Reindarstellung des Carbinols eignet.

γ-Glycol:

Die nicht ganz befriedigenden Ausbeuten bei der Darstellung des Acetylen-cyclohexanols rühren davon her, dass bei der Synthese eine ziemlich grosse Menge eines γ-Glycols entsteht, es bleibt nach der Wasserdampfdestillation des Carbinols als krystalline Masse zurück. Es kann aber nur ganz rein erhalten werden, indem man es zunächst in seinen Diacetylester überführt und diesen durch kurzes Kochen mit methylalkoholischem Kali verseift. Farblose, gut ausgebildete Nadeln oder Salmiak-ähnliche Krystalle, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin. Smp. 109—110°.

0,1211 g Subst. gaben 0,3348 g CO_2 und 0,1108 g H_2O

$C_{14}H_{22}O_2$ Ber. C 75,61 H 9,98%
Gef. „ 75,40 „ 10,23%

γ-Glycol-diacetylester: 1 Teil Glycol wird mit 5 Teilen Essigsäure-anhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde unter Rückfluss gekocht, mit Wasser versetzt und mit Soda neutralisiert. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Abkühlung auf −10 bis −15°. Gelbliche, krümlige Masse, leicht löslich in Alkohol und Benzin. Smp. 46—47°.

Eine Bestimmung der Essigsäure wurde durch Kochen mit verdünntem alkoholischem Kali von bekanntem Titer durchgeführt. 6,47 g Ester ergaben 1,216 g Essigsäure, berechnet 1,269 g.

0,1919 g Subst. gaben 0,4962 g CO_2 und 0,1457 g H_2O
$C_{18}H_{26}O_4$ Ber. C 70,54 H 8,56%
Gef. „ 70,52 „ 8,50%

Cyclohexyliden-acetaldehyd. (Formel I).

Wird das Carbinol mit technischer Ameisensäure von 86% erhitzt, so beginnt bei 103° eine spontane Reaktion unter lebhaftem Aufkochen, welche mehrere Minuten ohne äussere Wärmezufuhr anhält. Gleichzeitig fängt die Lösung an sich rot zu färben und zu fluorescieren. Um die günstigsten Bedingungen für diese Umlagerung aufzufinden, wurden mehrere Versuche angestellt, wobei die Zeit des Erhitzens und die Menge der Ameisensäure verändert wurden, zur Bestimmung der Ausbeute wurden immer die Semicarbazone von gewogenen Mengen Rohaldehyd dargestellt.

A) Variation der Siedezeit T (Carbinol: Ameisensäure = 1 : 1)

T	Rohaldehyd	Semicarbazon	% an Aldehyd
30 Min.	1,240 g	0,41 g	35,7%
60 „	1,227 g	0,84 g	46,9%
90 „	1,344 g	0,94 g	47,9%

B) Variation der Säuremenge (Siedezeit T = 2,5 Stunden)

Ameisensäure Carbinol	Rohaldehyd	Semicarbazon	% an Aldehyd
3 : 1	1,170 g	1,31 g	76,8%
6 : 1	1,258 g	1,51 g	82,4%
9 : 1	1,159 g	1,56 g	92,3%
9 : 1 (1-stünd. Sieden)	1,059 g	1,24 g	80,7%

Es zeigt sich also, dass in erster Linie ein grosser Überschuss an Säure massgebend ist. Weniger wichtig ist die Dauer des Kochens. Deswegen wurde nun so gearbeitet, dass das Carbinol mit der 8- bis 9-fachen Menge 86-proz. Ameisensäure 2½ Stunden gekocht wurde, dann wurde die Ameisensäure zu etwa zwei Dritteln unter einem Vakuum von 45—55 mm abdestilliert, diese Säure konnte zu späteren Umlagerungen wieder verwendet werden. Der Rest wurde nach dem Neutralisieren mit Soda mit Wasserdampf behandelt, wobei der Aldehyd überdestillierte. Der ganz reine aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung freigemachte und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Aldehyd ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom

Sdp. 84—85° unter 12 mm Druck, von etwas stechendem, an Benzaldehyd erinnernden Geruch. $d_4^{20} = 0{,}9694$.

0,0954 g Subst. gaben 0,2704 g CO_2 und 0,0842 g H_2O
$C_8H_{12}O$ Ber. C 77,42 H 9,76%
Gef. „ 77,30 „ 9,88%

Durch Erhitzen mit Alkalilauge scheint der Aldehyd nicht verändert zu werden. Er gibt die Aldehydreaktion nach Angeli-Rimini und mit fuchsin-schwefliger Säure.

Semicarbazon: 22 g Aldehyd, vermischt mit einer Lösung von 20 g Semicarbazid-chlorhydrat in wenig Wasser, unter Zugabe der nötigen Menge Alkohol, wurden mit 20 g Kaliumacetat versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Semicarbazon (28 g) mit Wasser ausgefällt. Aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, bildet es grosse, weisse, salmiakähnliche Krystalle, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Smp. 214—215°.

0,1282 g Subst. gaben 26,1 cm^3 N_2 (12°, 732 mm)
$C_9H_{15}ON_3$ Ber. N 23,2 Gef. N 23,15%

Da es sehr wichtig war festzustellen, ob dieser Aldehyd einheitlich sei oder nicht, wurde das Semicarbazon einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen (28 g). Nach 24-stündigem Stehen wurde eine erste Fraktion von 25,3 g erhalten vom Smp. 214—215°. Aus dem Filtrat schieden sich nach mehreren Tagen noch 0,3 g Krystalle ab vom Smp. 213—214°. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde bis zur Trübung eingedunstet und lieferte noch 2 g Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und Abfiltrieren von ein wenig Hydrazo-dicarbonamid wieder Krystalle vom Smp. 214—215° ergaben. Daraus geht hervor, dass das Semicarbazon und folglich auch der Aldehyd ganz einheitlich sind.

Oxim: Eine alkoholische Lösung des Aldehydes wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat in wässriger Lösung, die mit Natronlauge neutralisiert worden war, und dann mit soviel Alkohol versetzt, bis eben klare Lösung eintrat. Nach 12-stündigem Stehen ist ein Teil des Oximes auskrystallisiert, der Rest wird mit Wasser ausgefällt. Ausbeute: 90% der Theorie. Zentimeterlange, weisse, monokline Nadeln, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Smp. 61—62°.

0,2270 g Subst. gaben 22,23 cm^3 N_2 (14°, 740 mm)
$C_8H_{13}ON$ Ber. N 10,07% Gef. N 10,19%

Phenylhydrazon: Molekulare Mengen Phenylhydrazin und Aldehyd werden miteinander vermischt, nach 12 Stunden ist das Ganze zu einer harten Masse erstarrt. Das Phenylhydrazon kann aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert werden. Es bildet eine krümlige gelbe Masse, welche in der Wasserstoff-Atmosphäre

beständig ist, an der Luft aber innert 6—10 Stunden in ein tiefrotes Öl übergeht, das nicht destilliert werden konnte.

0,1521 g Subst. gaben 17,40 cm³ N_2 (13°, 731 mm)
$C_8H_{18}N_2$ Ber. N 13,07% Gef. N 12,93%

Bestimmung der Refraktion des Cyclohexyliden-acetaldehyds.
$n_{H_\alpha} = 1{,}48743$ $n_D = 1{,}49081$ $n_{H_\beta} = 1{,}50055$

	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
Gef.	36,846	37,063	37,686	0,840
Ber.	36,287	36,487	36,955	0,668
	+0,559	+0,576	+0,731	+0,840
	+0,45%	+0,46%	+0,59%	+25,7%
Bestimmung von *Auwers*[1]:	+0,38%	+0,42%		+27,0%

Zum Vergleich die Werte für Cyclohexyliden-essigsäure-methylester (*v. Auwers*, A. **387**, 243 ff. (1912)

	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
Gef.:	43,74	44,03		0,99
Ber.:	42,53	42,75		0,75
	+1,21	+1,28		+0,24
	+0,80%	+0,86%		+32%

Cyclohexyl-acetaldehyd. (Formel VII.)

1. Katalytische Reduktion des Aldehydes.

Eine Lösung von 25 g Cyclohexyliden-acetaldehyd in 150 cm³ Alkohol wurde mit 100 cm³ Wasser vermischt und nach Zugabe von 30 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. In 1½ Stunden war die Hauptmenge des Wasserstoffs aufgenommen; berechnet für 1 H_2 5 Liter, aufgenommen wurden 4,4 Liter, in den folgenden 90 Minuten wurden nur 350 cm³ Wasserstoff absorbiert. (Siehe Kurve.) Nun wurde zunächst der Äthylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert und darauf das Hydrierungsprodukt ausgeäthert. Der aus dem Semicarbazon rein dargestellte hydrierte Aldehyd ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von intensivem, Cineol-artigem Geruch. Sdp. unter 12 mm Druck 69°. $d_4^{20} = 0{,}9187$.

0,1019 g Subst. gaben 0,2838 g CO_2 und 0,1010 g H_2O
$C_8H_{14}O$ Ber. C 76,12 H 11,09%
Gef. „ 75,95 „ 11,19%

[1]) Der Aldehyd hatte sich wahrscheinlich während der Reise nach Marburg schon etwas polymerisiert.

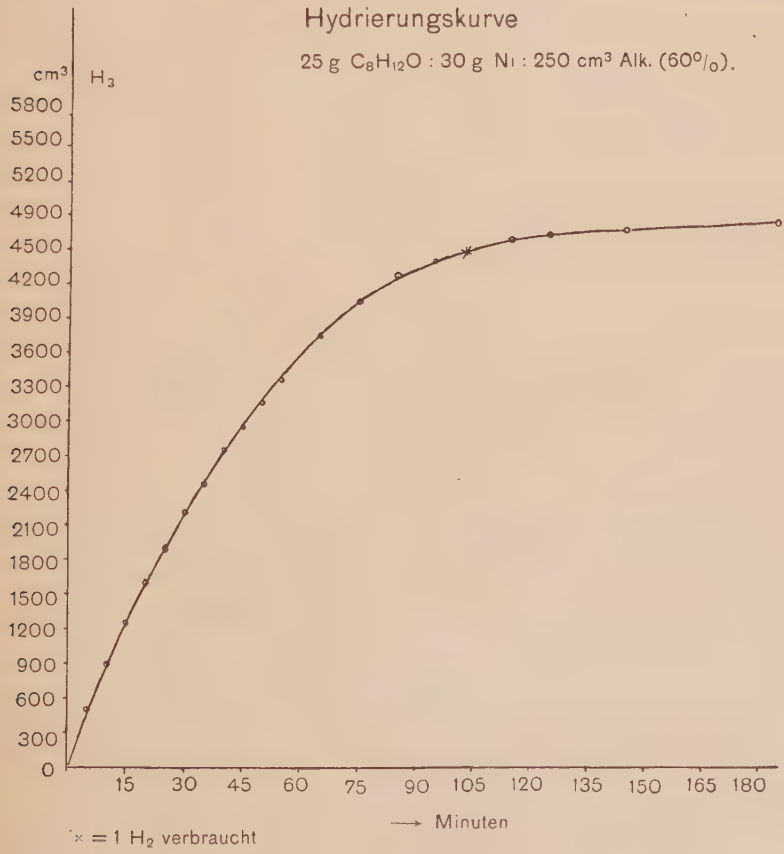
Das wie üblich dargestellte Semicarbazon, ein weisses krystallines Pulver, leicht löslich in Alkohol, hat den Smp. 171—172°.

0,1958 g Subst. gaben 39,9 cm³ N_2 (12°, 722 mm)
$C_9H_{17}ON_3$ Ber. N 22,94%, Gef. N 22,80%

Bestimmung der Refraktion des Cyclohexyl-acetaldehyds.

$n_{H_\alpha} = 1{,}45029$ $n_D = 1{,}45273$ $n_{H_\beta} = 1{,}45856$

	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
Gef.	36,912	37,095	37,491	0,579
Ber.	36,786	36,954	37,361	0,575
	+0,126	+0,141	+0,130	+0,004
	+0,10%	+0,11%	+0,10%	+0,7%
Bestimmung von *Auwers*	+0,03%	+0,05%		+2,0%



2. Reduktion mit Zink und Essigsäure.

Zu der unter Rückfluss siedenden Mischung von 15 g Cyclohexylidenacetaldehyd, 80 g Eisessig und 80 cm³ Wasser fügt man innert 4 Stunden portionenweise 40 g Zinkstaub. Nach dem Neutralisieren mit Soda wird das Hydrierungsprodukt mit Wasserdampf überdestilliert. Der Körper war identisch mit dem durch katalytische Hydrierung erhaltenen Aldehyd, denn er lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 171—172°, der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon aus der katalytischen Hydrierung zeigte keine Erniedrigung.

0,1495 g Subst. gaben 30,0 cm³ N_2 (10,5°, 736 mm)
$C_9H_{17}ON_3$ Ber. N 22,94%, Gef. N 23,15%

Cyclohexyl-äthylalkohol konnte bei dieser zweiten Art der Hydrierung nicht aufgefunden werden.

Die Konstitution des ungesättigten Aldehydes.

Zur Aufklärung der Konstitution des Aldehydes aus dem Acetylencarbinol wurde zuerst versucht ihn zu einer Säure zu oxydieren, und zwar unter Verwendung von Silberoxyd. Kocht man 5 g Aldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit einem Überschuss von 9 g frisch dargestelltem Silberoxyd längere Zeit unter Rückfluss, so entsteht zwar ein Silberspiegel, aber aus der mit Soda alkalisch gemachten Lösung konnten bei der Destillation mit Wasserdampf 2,5—3 g unveränderter Aldehyd zurückgewonnen werden. Der Rückstand wurde vom Silberoxyd abgesaugt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielten wir 0,3—0,4 g einer Mischung von Fettsäuren, die nach Essigsäure und Valeriansäure roch. Wurde der Aldehyd aber mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung in Alkohol gekocht, so konnte, trotzdem auch hier ein Silberspiegel entstanden war, fast aller Aldehyd zurückerhalten werden. Kochen mit Bleidioxyd in Eisessiglösung oder mit Cupriacetat in Alkohol oder Mercuriacetat in Alkohol bewirkten keine Oxydation.

Ozonisation.

10 g Aldehyd, in 80 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden 10 Stunden lang unter guter Eiskühlung mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Dabei schied sich ein Öl ab, welches ein Ozonid zu sein schien, da es in heftiges Sieden geriet, wenn das Gefäss auch nur kurze Zeit aus der Eiskühlung genommen wurde. Nach der Zersetzung durch halbstündiges Kochen mit Wasser wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei nur sehr wenig Öl überging. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und dann im Vakuum destilliert, dabei wurde in reichlicher Menge Adipinsäure erhalten vom Smp. 147°. Da angenommen werden konnte, dass sich die Adipinsäure aus intermediär entstandenem Cyclohexanon gebildet hatte, so wurde eine Lösung von 12 g des Ketones

in 70 g Tetrachlorkohlenstoff in derselben Weise mit Ozon behandelt, dabei trat Entmischung unter Bildung einer weissen Gallerte ein. Es wurde darauf ½ Stunde mit Wasser gekocht, mit Soda alkalisch gemacht und der Tetrachlorkohlenstoff und unverändertes Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Der mit Phosphorsäure angesäuerte Rückstand wurde ausgeäthert, wobei 6,5 g rohe Adipinsäure erhalten wurden, die nach dem Waschen mit Äther den Smp. 149° zeigte. Im Wasserdampfdestillate waren 4,5 g Cyclohexanon enthalten.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Wurde der Aldehyd nach Zufügen von etwas Natriumcarbonatlösung mit 3-proz. Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung geschüttelt, bis die Farbe des Permanganates bestehen blieb, so konnte kein Cyclohexanon mehr nachgewiesen werden. Dagegen lieferten 10 g Aldehyd auf solche Weise neben Essigsäure etwa 6 g rohe Adipinsäure, welche nach der Destillation unter vermindertem Druck den Smp. 148° zeigte.

Chromtrioxyd in Eisessig oxydierte den Aldehyd ebenso wie Cyclohexanon selbst rasch zu Adipinsäure.

Es wurde auch versucht, den Aldehyd direkt durch Sauerstoff zu oxydieren. Man liess ihn sehr langsam durch einen Turm hindurchtropfen, der mit Raschig-Glasringen angefüllt war, während von unten Sauerstoff eingeleitet wurde. Trotzdem dieser Versuch während 3 Wochen fortgesetzt wurde, wobei wir noch Manganiacetat als Katalysator hinzugaben, konnten nur Spuren von Säuren nachgewiesen werden, während dieses Verfahren bei der Oxydation des Crotonaldehydes z. B. zu Crotonsäure ausgezeichnete Resultate liefert.

Oxydation mit Wasserstoffperoxyd.

In einen Dreihalskolben gibt man 300 cm³ 3-proz. Wasserstoffperoxyd, in den Kolben, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, lässt man langsam 20 g Aldehyd unter beständigem Rühren hinzufliessen, währenddem auf dem Wasserbad auf 65° erwärmt wird, als Sauerstoffüberträger hatte man noch etwas festes Ferrichlorid hinzugefügt. Nun wurden noch 10 cm³ 30-proz. Perhydrol zugesetzt und weitere 2 Stunden erwärmt, hierauf wurde alkalisch gemacht und der unveränderte Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Schliesslich wurde der Rückstand mit Phosphorsäure angesäuert und ausgeäthert, doch konnte hierbei nur Adipinsäure isoliert werden. Cyclohexanon liefert unter diesen Bedingungen ebenfalls Adipinsäure.

Additionsverbindung von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxyd.

Fügt man unter Rühren zu Cyclohexanon solange 30-proz. Perhydrol, bis eben eine klare Lösung entsteht, wozu etwas mehr als das gleiche Volumen nötig ist, so erwärmt sich das Gemisch. Nach dem Abkühlen erstarrt es, besonders rasch, wenn man Impfkrystalle zugibt, innerhalb kurzer Zeit zu weissen, seidenglänzenden Nädelchen.

Die Analyse ergab wegen plötzlicher Zersetzung nicht genügend stimmende Zahlen, dagegen zeigte eine Titration mit Kaliumjodid und Thiosulfatlösung, dass eine Verbindung von 1 Mol Keton mit 1 Mol Wasserstoffperoxyd vorliegt.

0,1830 g Subst. gaben 0,3930 g CO_2 und 0,1478 g H_2O
$H_2O_2 \cdot C_6H_{10}O$ Ber. C 54,51 H 9,15%
Gef. „ 58,57 „ 9,04%

Die Titration mit Kaliumjodid und 0,1-n. Thiosulfatlösung lieferte bessere Werte:

0,1011 g Subst. + KJ verbrauchten 17,05 cm³ (lg Tit. = 96295) entspr. 15,65 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
$H_2O_2 \cdot C_6H_{10}O$ Ber. 15,32 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,1342 g Subst. + KJ verbrauchten 22,25 cm³ (lg Tit. = 96300) entspr. 20,44 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
$H_2O_2 \cdot C_6H_{10}O$ Ber. 20,31 cm³ 0,1 n. $Na_2S_2O_3$

Versuch, aus dem Oxim des Aldehydes ein Nitril darzustellen.

Ein Teil des Oximes wurde mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde mit Wasser zersetzt, mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit ganz verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, um unverändertes Oxim, das in Salzsäure löslich ist, zu entfernen. Dann wurde noch mit Soda und Wasser gewaschen und destilliert. Es ging unter 12 mm bei 145—147° ein farbloses Öl über, der Körper war aber nicht das gewünschte Nitril, sondern wie die Analyse zeigte, das Acetylderivat des Oximes.

C_6H_{10}=CH · CH=N · O · CO · CH_3
0,1439 g Subst. gaben 0,4859 g CO_2 und 0,2000 g H_2O
Gef. C 66,26 H 8,05%
0,1398 g Subst. gaben 0,3391 g CO_2 und 0,0991 g H_2O
Gef. C 66,15 H 7,93%
Acetyloxim: $C_{10}H_{15}O_2N$ Ber. C 66,30 H 8,34%
Nitril: $C_8H_{11}N$ Ber. „ 79,28 „ 9,16%

Liess man in die eisgekühlte Lösung des Oximes in Äther Thionylchlorid eintropfen, so trat eine heftige Reaktion ein, wobei jedoch nur Harze entstanden.

Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf Cyclohexyliden-acetaldehyd.

Zwei Mol einer ätherischen Lösung von Äthyl-magnesiumbromid liessen wir langsam zu einem Mol Aldehyd unter Eiskühlung hinzutropfen. Unter lebhafter Reaktion schied sich ein öliges Reaktionsprodukt aus. Nach 12-stündigem Stehen erwärmten wir noch eine halbe Stunde, gossen dann auf Eis und zersetzten mit Salmiaklösung. Nach der

üblichen Aufarbeitung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Aus 25 g Aldehyd wurden 27 g eines Rohproduktes gewonnen, welches unter 12 mm Druck von 85—105° überdestillierte.

Äthylcyclohexyl-acetaldehyd. (Formel VI.)

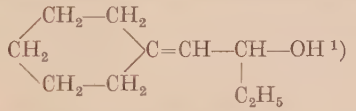
Das oben beschriebene Destillat wurde mit 8 g Semicarbazidchlorhydrat, die in wenig Wasser gelöst waren, dann mit Alkohol bis zur klaren Lösung vermischt, wobei noch 8 g Kaliumacetat zugefügt wurden. Nach 12-stündigem Stehen liessen sich durch Wasser 7 g eines Semicarbazones ausfällen, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder besser noch aus verdünntem Aceton ein weisses krystallines Pulver bildete vom Smp. 171—172°.

0,1551 g Subst. gaben 26,45 cm³ N_2 (10°, 748 mm)
$C_{11}H_{21}ON_3$ Ber. N 19,90% Gef. N 20,00%

Aus diesem Semicarbazon wurde durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Oxalsäure der Aldehyd rein erhalten als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von feinem, pfefferminzartigem Geruch und dem Sdp. 84—85° bei 10—11 mm Druck.

0,1021 g Subst. gaben 0,1291 g CO_2 und 0,1067 g H_2O
$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,85 H 11,65%
Gef. „ 77,65 „ 11,77%

Cyclohexyliden-methyl-äthylcarbinol.

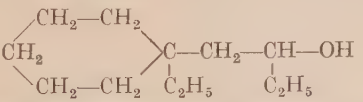


Nach dem Ausfällen und Abfiltrieren des eben beschriebenen Semicarbazones wurde der nicht aldehydische Teil des Produktes von der *Grignard*-Reaktion mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat einer fraktionierten Destillation unterworfen. Wir erhielten schliesslich ein Carbinol als ein farbloses Öl von Pfefferminzgeruch vom Sdp. 96 bis 97° unter 12 mm Druck.

0,1278 g Subst. gaben 0,3627 g CO_2 und 0,1293 g H_2O
$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,85 H 11,77%
Gef. „ 77,40 „ 11,32%

Benzoylester: Erwärmt man den Alkohol in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid, so erhält man einen öligen, angenehm würzig riechenden Ester, der sich aber nicht destil-

[1]) Es wäre auch noch die Bildung eines anderen Alkoholes möglich gewesen:



d. h. es hätte sich ein Mol Äthyl-magnesiumbromid an den Aldehyd der Formel VI angelagert, doch sprechen Siedepunkt und Analyse nicht dafür.

lieren liess, da er schon bei 100° unter starkem Schäumen sich zersetzte unter Abspaltung von Benzoesäure. Deswegen wurde der Gehalt an Benzoesäure quantitativ bestimmt, indem der Ester mit methylalkoholischem Kali eine Stunde lang gekocht wurde. Die nach dem Ansäuern usw. mit Äther extrahierte Benzoesäure wurde mit 0,1-n. Lauge titriert. Die Säure aus 0,714 g Ester verbrauchte 30,06 cm³ 0,1-n. Lauge. Ber. 0,338 g Benzoesäure, Gef. 0,367 g.

Cyclohexyliden-buten-2.

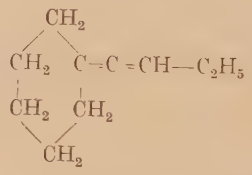
Wir hatten die Absicht, noch einen Essigsäure-ester dieses Alkohols darzustellen, und erhitzten ihn deswegen während einer Stunde mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Zugabe von etwas geschmolzenem Natriumacetat. Sodann neutralisierte man mit Soda und destillierte mit Wasserdampf. Das in Äther aufgenommene und getrocknete Destillationsprodukt zeigte unter 12 mm Druck den Sdp. 77—78°. Dünnflüssiges, fast geruchloses Öl.

0,1286 g Subst. gaben 0,4078 g CO_2 und 0,1306 g H_2O

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,15 H 11,85%

Gef. „ 86,50 „ 11,36%

Obgleich die Analyse nicht vollkommen stimmt, so zeigt sie doch, dass hier nicht ein Acetylderivat, sondern ein Kohlenwasserstoff entstanden war. Da uns nur eine sehr geringe Menge des Körpers zur Verfügung stand, konnte er nicht weiter gereinigt werden, er hat möglicherweise die Formel:



doch können wir diese nur mit allem Vorbehalt geben.

Curriculum vitae.

Ich, Wunibald Messner von Basel, wurde am 18. Dezember 1902 geboren in Oberbeuren bei Kaufbeuren, als Sohn des Kaufmanns Joseph Messner und seiner Gattin Anna, geborene Wüstner.

Ich besuchte die hiesige Primarschule bis zur dritten Klasse, und von 1911 an die Seminarschule und das Realgymnasium zu Freiburg i. Br. Seit 1917 besuchte ich die hiesige Obere Realschule, an der ich im Herbst 1921 das Reifezeugnis erwarb.

Seit dem Wintersemester 1921 studiere ich an der hiesigen Universität Chemie als Hauptfach. Im November 1924 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie (Prof. Dr. F. Fichter) und in physikalischer Chemie (Prof. Dr. A. L. Bernoulli), im Januar 1926 dasjenige in organischer Chemie (Prof. Dr. H. Rupe) und im November die Teilexamina in Physik (Prof. Dr. A. Hagenbach) und in physikalischer Chemie (Prof. Dr. A. L. Bernoulli), denen sich dasjenige in Botanik (Prof. Dr. G. Senn) im Oktober 1927 anschloss.

Ich begann vorliegende Arbeit im Wintersemester 1926 unter Leitung meines verehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Sie wurde im Sommersemester 1927, teilweise unter Beistand des Assistenten Herrn Dr. Kambli, zu Ende geführt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Mohrmann, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn und H. Zickendraht. Allen diesen Herren bin ich zu grossem Dank verpflichtet; mein besonderer Dank sei aber meinen hochverehrten Lehrern Prof. Dr. H. Rupe und Prof. Dr. F. Fichter für all ihre Bemühungen und Ratschläge während meiner Studienzeit ausgesprochen.